

Über 2.5-disubstituierte Hydrochinone
und Oxyhydrochinone
sowie über Pentacen- und Tetracen-Derivate

Inauguraldissertation der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
HERMANN EGGER
aus Nürnberg

Verlag Chemie · GmbH · Weinheim/Bergstr.

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1957

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Schneider

Berichterstatter: Privatdozent Dr. E. Buchta

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Sonderdruck aus: Chemische Berichte 90, 2748 [1957]
und Chemische Berichte 90, 2760 [1957]

SONDERDRUCK AUS
CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

EMIL BUCHTA und HERMANN EGGER

ÜBER 2.5-DISUBSTITUIERTE HYDROCHINONE,
HYDROXYHYDROCHINONE UND BENZOCHINONE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Chem. Ber. 90. Jahrg., 1957

Nr. 12, Seiten 2748 — 2759



EMIL BUCHTA und HERMANN EGGER¹⁾

ÜBER 2.5-DISUBSTITUIERTE HYDROCHINONE, HYDROXYHYDROCHINONE UND BENZOCHINONE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 24. August 1957)

2.5-Dibenzyl-hydrochinone entstehen in guter Ausbeute aus 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-bishydrazonen durch Ätzkali-Schmelze bei 240°. Mit nitrosen Gasen erfolgt Dehydrierung zu den 2.5-Dibenzyl-chinonen. Weiterhin wird die Darstellung des 2.5-Di-*p*-anisoyl-hydrochinons sowie seine Entmethylierung und seine Dehydrierung zum Chinon beschrieben; letztere Verbindung wird nach THIELE in das 2.5-Di-*p*-anisoyl-3-hydroxy-hydrochinon übergeführt. Aus 2.5-Dimethoxy-terephthalaldehyd und Grignard-Verbindungen werden verschiedene weitere 2.5-disubstituierte Hydrochinone erhalten. Von acht im Tier-versuch geprüften Substanzen zeigt keine eine östrogene Wirkung.

Vor einiger Zeit haben E. BUCHTA, H. GALSTER und S. DAUNER²⁾ über die Synthese des im Östrus-Test an der infantilen Ratte in einer Grenzdosis von 80–100 γ wirk-samen 6-Hydroxy-1-äthyl-2-cyclopentyl-3,4-dihydro-naphthalins berichtet. Diese Ver-bindung zeigt in ihrem Aufbau genau wie das von E. C. DODDS und Mitarbb.³⁾ dar-gestellte hochwirksame *trans*-4,4'-Dihydroxy- α,β -diäthyl-stilben eine gewisse Ähn-lichkeit mit den Follikelhormonen. Andererseits kennt man heute bereits eine große Zahl hochwirksamer Stoffe, die mit der Konstitution der natürlichen Östrogene fast nichts gemeinsam haben, wie z. B. die von J. M. ROBSON und A. SCHÖNBERG⁴⁾ dargestell-ten Derivate des Tri-*p*-anisyl-äthylens oder das von E. BUCHTA und H. WEIDINGER⁵⁾ synthetisierte und mit 12 γ wirksame 1.1.6.6-Tetra-*m*-anisyl-hexadien-(1.5) und das mit 100 γ wirksame 1.1.6.6-Tetra-*m*-anisyl-3,4-dibrom-hexadien-(1.5) oder das 2.6-Bis-[4-äthoxy- α -äthyl-styryl]-pyridin von E. D. BERGMANN und S. PINCHAS⁶⁾. Diese Beispiele zeigen, daß man über den Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und östrogener Wirkung⁷⁾ noch wenig weiß und man auf der Suche nach neuen syntheti-schen Östrogenen verhältnismäßig willkürlich vorgehen muß.

Unser Interesse galt deshalb Hydrochinonen, Hydroxyhydrochinonen und Benzo-chinonen, die in 2.5-Stellung durch den Benzyl-, Benzoyl-, Styryl- oder β -Phenäthyl-Rest substituiert sind.

Das 2.5-Dibenzyl-hydrochinon (IIIa) wurde vor wenigen Jahren von O. DISCHEN-DORFER und W. LIMONTSCHEW⁸⁾ erhalten, als sie das durch Aufspaltung von *lin*-Parabeno-tetraphenyl-difurfuran entstandene 2.5-Dibenzyl-chinon (IVa) mit SO₂

¹⁾ Teil der Dissertat. H. EGGER, Univ. Erlangen 1957.

²⁾ Chem. Ber. **82**, 203 [1949]. ³⁾ Nature [London] **141**, 247 [1938].

⁴⁾ Nature [London] **140**, 196 [1937]; A. LACASSAGNE, NG. PH. BUU-HOI, L. CORRE, J. LECOCQ und R. ROYER, Experientia [Basel] **2**, 70 [1946].

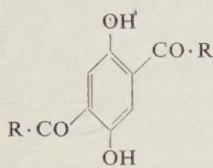
⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **580**, 83 [1953]. ⁶⁾ J. org. Chemistry **15**, 1184 [1950].

⁷⁾ J. JACQUES, Bull. Soc. chim. France, Documentat. **1949**, 411.

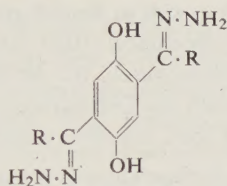
⁸⁾ Mh. Chem. **80**, 58 [1949].

reduzierten. Wir kamen zu IIIa durch Ätzkali-Schmelze⁹⁾ von 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-bishydrazon (IIa)¹⁰⁾. IIIa ließ sich mit nitrosen Gasen zu IVa dehydrieren¹¹⁾.

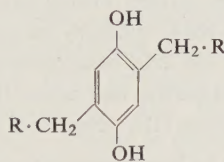
Von der Überlegung ausgehend, daß eine den beiden Grundkörpern 2.5-Dibenzyl-hydrochinon (IIIa) und 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon (Ia) eventuell zukommende östrogene Wirkung durch weitere OH-Gruppen verstärkt werden könnte, stellten wir die folgenden Verbindungen dar: 2.5-Di-*p*-anisoyl-hydrochinon (Ic), 2.5-Bis-[*p*-hydroxy-benzoyl]-hydrochinon (Ib), 2.5-Di-*p*-anisoyl-chinon (Vc), 2.5-Di-*p*-anisoyl-hydrochinon-bishydrazon (IIc), 2.5-Bis-[*p*-methoxy-benzyl]-hydrochinon (IIIc), 2.5-Bis-[*p*-hydroxy-benzyl]-hydrochinon (IIIb), 2.5-Bis-[*p*-methoxy-benzyl]-chinon (IVc) und 2.5-Di-*p*-anisoyl-3-hydroxy-hydrochinon (VIc).



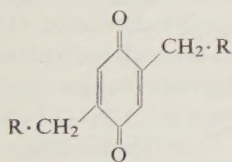
I a,b,c,d,e



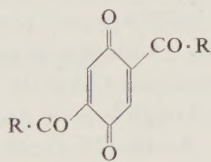
II a,c,d,e



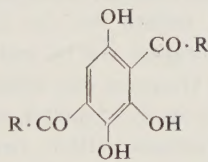
III a,b,c,d,e



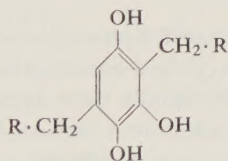
IV a,c,d,e



V c,d,e

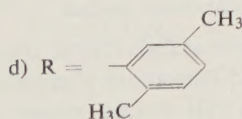
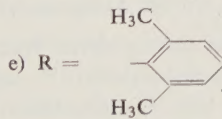


VI a,c,d,e



VII a

a) $R = C_6H_5$; b) $R = C_6H_4 \cdot OH(p)$; c) $R = C_6H_4 \cdot OCH_3(p)$;

d) $R =$ e) $R =$

Zur Darstellung von Ic wurde das Diacetat des Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorids in viel Anisol suspendiert und dann 4 Mol $AlCl_3$ auf 1 Mol Säurechlorid unter kräftigem Rühren zugegeben.

⁹⁾ Vgl. G. LOCK, Mh. Chem. **85**, 802 [1954].

¹⁰⁾ R. PUMMERER, E. BUCHTA und E. DEIMLER, Chem. Ber. **84**, 583 [1951].

¹¹⁾ Diese Art der Dehydrierung wurde von R. PUMMERER, E. BUCHTA, E. DEIMLER und E. SINGER bei der Darstellung von 2.5-Dibenzoyl-chinon aus dem 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon benutzt; Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1976 [1942].

Bei der üblichen Aufarbeitung isolierten wir neben dem gelben Ic noch farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 142°, die wir auf Grund des Analysenergebnisses und einer Molekulargewichtsbestimmung nach RAST als α,α -Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-äthylen identifizierten. Dieses Äthylen-Derivat entsteht nach L. GATTERMANN¹²⁾ bei der Umsetzung von Anisol, Acetylchlorid, AlCl₃ und Spuren PCl₃; nach L. SZEKERES¹³⁾ bildet es sich auch bei Abwesenheit von PCl₃. Bei unserer Kondensation wirkte der während der Reaktion freiwerdende Chlorwasserstoff entacetylierend auf das Diacetat des Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorids. Es entstand dabei Acetylchlorid, das dann mit Anisol und AlCl₃ zum α,α -Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-äthylen weiter reagierte. Dieses erhielten wir auch auf einem neuen Wege aus *p*-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und *p*-Methoxy-acetophenon.

Zur Entmethylierung von Ic verwendeten wir wasserfreies AlBr₃, das gegenüber AlCl₃ den großen Vorteil hat, daß es sich in Benzol gut löst. Die Reduktion von Ic zum 2.5-Bis-[*p*-methoxy-benzyl]-hydrochinon (IIIc) führten wir in der für die Darstellung von IIIa beschriebenen Weise durch. Bei der Spaltung von IIc mit Ätzkali war zu erwarten, daß neben IIIc auch die Tetrahydroxy-Verbindung IIIb entsteht¹⁴⁾. Wir konnten IIIb neben dem in 60-proz. Ausbeute anfallenden IIIc isolieren.

Das 2.5-Di-*p*-anisoyl-3-hydroxy-hydrochinon (VIc) erhielten wir nach J. THIELE¹⁵⁾ aus Vc über das Triacetat.

Durch Kondensation des Diacetats des Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorids mit *p*-Xylol stellten wir das 2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon (Id) dar. Ferner dehydrierten wir Id und das 2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon (Ie) mit nitrosen Gasen zu den entsprechenden Chinonen. Die Bishydrazone von Id und Ie ließen sich durch Schmelzen mit Ätzkali in guter Ausbeute in 2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzyl]-hydrochinon (III d) bzw. 2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzyl]-hydrochinon (III e) überführen, aus denen sich durch Dehydrierung die entsprechenden Benzochinone bildeten.

Den 2.5-Bis-[2.5-dimethoxy-benzoyl]-hydrochinon-dimethyläther (IXa) versuchten wir durch Umsetzung von Hydrochinon-dimethyläther mit dem Dimethyläther des Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorids nach Friedel-Crafts darzustellen. Es gelang uns jedoch nicht, die Kondensation herbeizuführen. Wir arbeiteten in CS₂, Tetrachloräthan, Nitrobenzol, in einer Mischung von Nitrobenzol und Tetrachloräthan, Harnstoff-Aluminiumchlorid-Schmelze und Hydrochinon-dimethyläther-Schmelze. Auch bei Verwendung von AlBr₃, ZnCl₂ oder FeCl₃ erfolgte keine Reaktion. Jedesmal erhielten wir die Ausgangsstoffe quantitativ zurück.

Wir gingen daher einen anderen Weg, der zum Ziele führte. Durch Umsetzung von 2.5-Dimethoxy-terephthalaldehyd¹⁶⁾ mit 2.5-Dimethoxy-phenylmagnesiumbromid¹⁷⁾ entstand das Diol VIII. Die Oxydation von VIII zu IXa erfolgte durch Erhitzen mit Natriumdichromat in Eisessig¹⁸⁾. Die Spaltung von IXa zu IXb gelang durch Kochen

12) Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1132 [1889]. 13) Gazz. chim. ital. **77**, 465 [1947].

14) Vgl. A. LÜTTRINGHAUS und G. VON SÄÄF, Angew. Chem. **51**, 915 [1938].

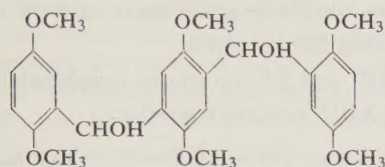
15) Liebigs Ann. Chem. **311**, 341 [1900]; vgl. H. BURTON und P. F. G. PRAILL, J. chem. Soc. [London] **1952**, 755.

16) J. H. WOOD, C. C. TUNG, M. A. PERRY und R. E. GIBSON, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2993 [1950].

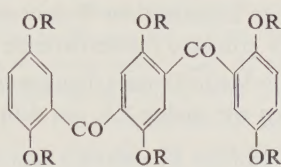
17) L. I. SMITH und M. BAYLISS, J. org. Chemistry **6**, 437 [1941].

18) Vgl. R. P. KURKJY und E. V. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6260 [1952].

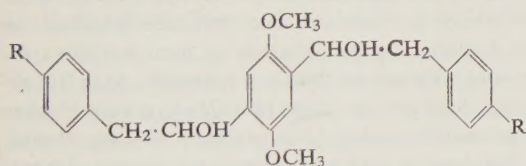
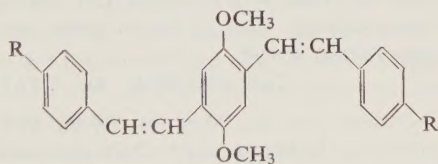
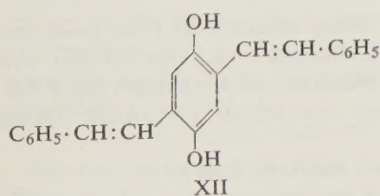
mit AlBr_3 in absol. Benzol. Mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure entstand das Hexaacetat IXc.



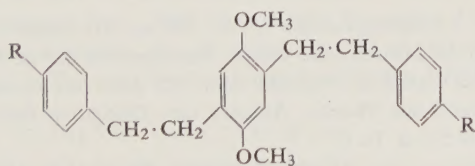
VIII

IX a: $\text{R} = \text{CH}_3$ b: $\text{R} = \text{H}$ c: $\text{R} = \text{COCH}_3$

Schließlich befaßten wir uns mit dem Aufbau von Hydrochinon-dimethyläthern, die in 2,5-Stellung durch einen Styryl- bzw. β -Phenäthyl-Rest substituiert sind. Den 2,5-Bis- $[\alpha$ -hydroxy- β -phenyl-äthyl]-hydrochinon-dimethyläther (Xa) gewannen wir aus 2,5-Dimethoxy-terephthalaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid. Die Wasserabspaltung zum 2,5-Distyryl-hydrochinon-dimethyläther (XIa) erfolgte in quantitativer Ausbeute durch Erhitzen des Diols Xa auf $230-240^\circ$. Die Schmelze wurde während der Dehydratisierung gelb und erstarrte zu grüngelben Kristallen. Beim Lösen in organischen Lösungsmitteln trat eine leuchtend blaugrüne Fluoreszenz auf.

Xa: $\text{R} = \text{H}$ b: $\text{R} = \text{OCH}_3$ XIa: $\text{R} = \text{H}$ b: $\text{R} = \text{OCH}_3$ 

XII

XIIIa: $\text{R} = \text{H}$ b: $\text{R} = \text{OCH}_3$

Die Entmethylierung von XIa zu XII gelang nicht mit AlBr_3 in absol. Benzol; wir führten sie daher nach E. SPÄTH¹⁹⁾ unter besonderen Versuchsbedingungen (vgl. Versuchsteil) durch. Die Hydrierung von XIa zum 2,5-Di- β -phenäthyl-hydro-

¹⁹⁾ Mh. Chem. 35, 319 [1914].

chinon-dimethyläther (XIIIa) mit Wasserstoff und Raney-Nickel geschah leicht in einer Mischung von Essigester und Methanol²⁰). Das Ende der Hydrierung sah man außer am Stillstand der Wasserstoffaufnahme auch sehr schön daran, daß die vorher intensiv grünblau fluoreszierende Lösung völlig farblos wurde.

Aus *p*-Methoxy-benzylmagnesiumchlorid²¹) und 2.5-Dimethoxy-terephthalaldehyd erhielten wir analog Xb, aus dem XIb und XIIIb gewonnen wurden.

Herr Prof. Dr. F. MIETZSCH vom Werk Elberfeld der Farbenfabriken Bayer AG. hatte die große Freundlichkeit, die Substanzen IIIa, Ic, IIIc und b, IXb, XII, XIIIb und VIa im Tierversuch prüfen zu lassen. Verwendet wurden 32–42 g schwere infantile weibliche Ratten, welche die Substanzen in Dosen von 1, 10 bzw. 100 γ , in Olivenöl verteilt, auf drei Einzelinjektionen subcutan verabreicht bekamen. Eine östrogene Wirkung konnte bei keinem der Präparate, auch nicht bei der höchsten Dosis, festgestellt werden²²).

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der VAN'T-HOFF-STIFTUNG danken wir für großzügige Unterstützung bestens.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE²³)

2.5-Dibenzyl-hydrochinon (IIIa): In einem Nickeltiegel werden 2 g 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-bishydrazon (IIa) mit 20 g gepulv. KOH gut vermischt und auf dem Babotrichter unter Umrühren mit einem Glasstab auf 240° erhitzt. Es bildet sich eine rotviolette Schmelze, die unter N₂-Entwicklung aufschäumt. Die Spaltung des Bishydrazons ist nach Aufhören der Gasentwicklung beendet. Die Schmelze wird während der Reaktion ockergelb. Man läßt abkühlen, löst in Wasser und säuert mit verd. Salzsäure an; dabei fällt IIIa in grauen Flocken aus, die abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen werden. Umkristallisiert wird aus 50-proz. Äthanol; Ausb. 1.5 g (90.5% d. Th.). Zur Analyse wird noch einmal aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert, dann in Benzol gelöst und mit Gasolin ausgefällt. Farblose Blättchen vom Schmp. 159°²⁴).

C₂₀H₁₈O₂ (290.3) Ber. C 82.73 H 6.25 Gef. C 82.88 H 6.20

Diacetat von IIIa: Man löst 300 mg IIIa unter Erwärmen in 5 ccm Acetanhydrid und gibt zu der heißen Lösung 1–2 Tropfen konz. H₂SO₄. Beim Abkühlen kristallisiert die Verbindung aus. Ausb. 220 mg (57.6% d. Th.). Für die Analyse wird aus Acetanhydrid umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 152°.

C₂₄H₂₂O₄ (374.4) Ber. C 76.98 H 5.92 Gef. C 76.85 H 5.76

2.5-Dibenzyl-chinon (IVa): 500 mg IIIa werden in 60 ccm Benzol in der Hitze gelöst und in die Lösung ohne weitere Wärmezufuhr nitrose Gase eingeleitet. Nach dem Erkalten wird der Gasstrom abgestellt. Man läßt dann das Benzol abdunsten und kristallisiert den Rückstand aus 98-proz. Äthanol um. Gelbgrüne Blättchen vom Schmp. 136°, Ausb. 370 mg (74.5% d. Th.).

C₂₀H₁₆O₂ (288.3) Ber. C 83.31 H 5.59 Gef. C 83.52 H 5.77

²⁰) Vgl. G. DREFAHL und J. ULBRICHT, Liebigs Ann. Chem. **598**, 174 [1956].

²¹) Dargestellt nach M. G. VAN CAMPEN, D. F. MEISNER und ST. M. PARMETER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2296 [1948].

²²) Briefliche Mitteilung vom 12. Februar 1957. Auch an dieser Stelle sprechen wir Herrn Prof. MIETZSCH für seine Mühe unseren Dank aus.

²³) Alle Schmp. sind nicht korrigiert.

²⁴) Nach O. DISCHENDORFER und W. LIMONTSCHEW⁸) schmilzt IIIa bei 159.5° (korr.), Diacetat von IIIa bei 151° (korr.) und IVa bei 135.5° (korr.).

2.5-Di-*p*-anisoyl-hydrochinon (Ic): In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, aufgesetztem CaCl_2 -Rohr und Rührer suspendiert man 16 g *Diacetat des Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorids*²⁵⁾ in 180 ccm absol. Anisol, trägt unter kräftigem Rühren 27 g feingepulv. wasserfreies AlCl_3 auf einmal ein und erhitzt im Wasserbad auf 80–90°. Der Kolbeninhalt färbt sich nach kurzer Zeit unter HCl-Entwicklung tiefrot; nach 45 Min. läßt die HCl-Entwicklung nach. Man rührt zur Vervollständigung der Reaktion noch 2 Stdn. bei 80–90°, läßt abkühlen und zersetzt mit Eis und konz. HCl. Die Hauptmenge des gebildeten 2.5-Di-*p*-anisoyl-hydrochinons scheidet sich als fester gelber Stoff ab, der abgenutscht und mit Wasser gewaschen wird. Ausb. 8 g. Die Anisolschicht wird im Scheidetrichter abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit Benzol ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Lösungsmittel mit Na_2SO_4 getrocknet. Die Hauptmenge des Lösungsmittelgemisches wird im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und aus dem Rückstand das restliche Ic mit Gasolin ausgefällt. Ausb. 2 g, Gesamtausb. 10 g (52.5 % d. Th.). Die Substanz löst sich in Benzol und Aceton; in 2 *n* Lauge sowie in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Zur Analyse wird 3 mal aus Eisessig umkristallisiert; glänzende gelbe Blättchen vom Schmp. 211°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (378.4) Ber. C 69.83 H 4.80 Gef. C 69.72 H 4.75

Beim Abdampfen der Anisol-Benzol-Schicht kristallisieren neben Ic noch farblose, stark glänzende Blättchen aus. Sie sind in Äthanol leicht löslich und lassen sich von Ic durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol abtrennen. Man erhält farblose Kristalle vom Schmp. 142–143°, die als α,α -Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-äthylen identifiziert werden.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 79.66 H 6.88 Mol.-Gew. (nach RAST) 227

Synthese des α,α -Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-äthylens: In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter läßt man zu 0.65 g mit Jod aktivierter Mg-Späne und 20 ccm absol. Äther eine Mischung von 5 g *p*-Brom-anisol in 25 ccm absol. Äther unter Rühren und Rückfluß zutropfen und kocht dann noch 1 Stde. auf dem Wasserbad gelinde. Nach dem Abkühlen gibt man eine Lösung von 4 g *p*-Methoxy-acetophenon in 50 ccm absol. Äther tropfenweise zu, rührt 1 Stde. bei Raumtemp. und $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß. Bei der üblichen Aufarbeitung erhält man 0.5 g farblose glänzende Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 142–143° (Lit.¹²⁾: 142°) schmelzen und keine Schmp.-Depression mit dem oben erwähnten α,α -Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-äthylen geben.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 79.82 H 6.78

Dimethyläther von Ic: Man gibt zu einer Lösung von 500 mg Ic in 20 ccm 20-proz. NaOH 10 ccm Dimethylsulfat und schüttelt 10 Min. kräftig. Es tritt dabei Erwärmung und Entfärbung der vorher rot gefärbten Lösung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion und Zerstörung des überschüss. Dimethylsulfats erwärmt man 1 Stde. im siedenden Wasserbad. Der Dimethyläther fällt in schwach gelbgrünen Kristallen aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Ausb. 520 mg (97.5 % d. Th.). Aus Eisessig schwach gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 221–222°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (406.4) Ber. C 70.92 H 5.46 Gef. C 70.89 H 5.46

Das *Diacetat* von Ic wird analog dem *Diacetat* von IIIa dargestellt. Aus 300 mg Ic werden 350 mg (95.5 % d. Th.) erhalten; aus Acetanhydrid farblose Blättchen vom Schmp. 212–213°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (462.4) Ber. C 67.52 H 4.80 Gef. C 67.38 H 4.93

2.5-Bis-[*p*-hydroxy-benzoyl]-hydrochinon (Ib): Zu einer siedenden Lösung von 4 g fein gepulvertem wasserfreiem AlBr_3 in 20 ccm absol. Benzol gibt man die Lösung von 1 g Ic in 20 ccm absol. Benzol und erwärmt 1 Stde. unter Rückfluß und zeitweiligem Umschwenken.

²⁵⁾ R. PUMMERER und E. BUCHTA, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1018 [1936].

Beim Zusammengeben der beiden Benzol-Lösungen fällt ein tiefroter Niederschlag aus, der während der Reaktionsdauer orangerot wird. Man läßt abkühlen, saugt ab und zersetzt den festen Rückstand durch Eintragen in Eis und konz. Salzsäure. Es scheidet sich ein gelb gefärbtes Produkt ab. Ausb. 760 mg (82% d. Th.). Zur Analyse wird 3 mal aus Eisessig umkristallisiert; chromgelbe Blättchen vom Schmp. 290—293°.

$C_{20}H_{14}O_6$ (350.3) Ber. C 68.57 H 4.03 Gef. C 68.39 H 4.24

2.5-Di-p-anisoyl-chinon (Vc): In eine heiße Lösung von 500 mg *Ic* in 40 ccm Benzol leitet man ohne weitere Wärmezufuhr nitrose Gase ein, stellt nach dem Erkalten (etwa 20—30 Min.) den Gasstrom ab und vervollständigt die beginnende Ausscheidung durch Zugabe von 50 ccm Äther. Das Rohprodukt wird mit Äther gewaschen. Ausb. 400 mg *Vc* (80.5% d. Th.). Aus Xylol orangegelbe Blättchen, die im auf 215° vorgeheizten Schmelzpunktsapparat bei 227—229° unter vorherigem Sintern schmelzen. Die Substanz ist in 2 *n* Lauge unlöslich; in Pyridin löst sie sich mit brauner und in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe.

$C_{22}H_{16}O_6$ (376.3) Ber. C 70.21 H 4.29 Gef. C 70.61 H 4.31

2.5-Di-p-anisoyl-hydrochinon-bishydrazon (IIc): 5 g *Ic* werden mit 50 ccm 85-proz. *Hydrazinhydrat* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Während der Reaktion färbt sich die Suspension hellgelb. Nach dem Erkalten wird das Bishydrazon abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen. Ausb. nach dem Trocknen 5.6 g (93% d. Th.). Die Substanz ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich; sie wird in Pyridin gelöst und durch Zugabe von etwas Wasser ausgefällt. Hellorange Kristalle vom Schmp. 345° (unter vorherigem Sintern).

$C_{22}H_{22}O_4N_4$ (406.4) Ber. C 65.01 H 5.46 N 13.79 Gef. C 65.14 H 5.38 N 13.59

2.5-Bis-[p-methoxy-benzyl]-hydrochinon (IIIc) wird analog *IIIa* dargestellt. Temp. der Schmelze 270—300°; Farbänderung der Schmelze von Rotviolett nach dunkel Ocker. Aus 5 g *IIc* und 50 g Ätzkali entstehen 3.2 g (74% d. Th.). Zur Analyse wird aus 98-proz. Äthanol umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 203°.

$C_{22}H_{22}O_4$ (350.4) Ber. C 75.41 H 6.33 Gef. C 75.29 H 5.86

2.5-Bis-[p-hydroxy-benzyl]-hydrochinon (IIIb): Bei der Spaltung von *IIc* mit Ätzkali fällt neben *IIIc* auch *IIIb* an. Es läßt sich von dem in Äthanol schwerer löslichen *IIIc* durch fraktionierte Kristallisation abtrennen. Ausb. 520 mg (13% d. Th.). Schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 137°.

$C_{20}H_{18}O_4$ (322.3) Ber. C 74.52 H 5.63 Gef. C 74.90 H 5.52

Das *Diacetat* von *IIIc* wird analog dem *Diacetat* von *IIIa* dargestellt. Aus 300 mg *IIIc* werden 310 mg (84% d. Th.) erhalten; farblose Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 137—138°.

$C_{26}H_{26}O_6$ (434.5) Ber. C 71.87 H 6.03 Gef. C 71.50 H 5.82

2.5-Bis-[p-methoxy-benzyl]-chinon (IVc): 1 g *Hydrochinon IIIc* wird analog *IIIa* dehydriert. Ausb. 680 mg (68.5% d. Th.). Aus 98-proz. Äthanol schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 138°.

$C_{22}H_{20}O_4$ (348.4) Ber. C 75.84 H 5.75 Gef. C 75.70 H 5.80

2.5-Di-p-anisoyl-3-hydroxy-hydrochinon-triacetat: Man gibt zu einer Suspension von 2 g *Vc* in 25 ccm *Acetanhydrid* 2 ccm konz. H_2SO_4 , um Verharzung zu vermeiden so vorsichtig, daß die Temperatur nicht über 40° steigt, und läßt 48 Stdn. unter zeitweiligem Umschwenken stehen. Die entstandene hellbraune, klare Lösung wird in die 5—6fache Menge Wasser gegossen, wobei das *Triacetat* in Flocken ausfällt. Es wird abgesaugt und aus 98-proz. Äthanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 140—141°. Ausb. 2.2 g (79% d. Th.).

$C_{28}H_{24}O_{10}$ (520.5) Ber. C 64.61 H 4.65 Gef. C 64.25 H 4.52

2,5-Di-p-anisoyl-3-hydroxy-hydrochinon (Vic): Man erhitzt in einem 100-ccm-Schliffkolben mit Anschütz-Aufsatz, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr 700 mg des Triacetats in 30 ccm 98-proz. Äthanol und 10 ccm konz. Salzsäure — unter schwachem Einleiten von Stickstoff 1 Stde. unter Rückfluß. Hernach gießt man in Wasser, wobei tiefrote Kristalle ausfallen, die aus Eisessig umkristallisiert werden. Ausb. 500 mg (94% d. Th.); die Substanz schmilzt im auf 232° vorgeheizten Apparat bei 235—236° (Zers.).

$C_{22}H_{18}O_7$ (394.4) Ber. C 67.00 H 4.60 Gef. C 66.68 H 4.46

2,5-Bis-[2,5-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon (Id): Aus 16 g *Diacetat des Hydrochinon-dicarbonsäure-(2,5)-chlorids*, 180 ccm absol. *p-Xylol* und 30 g feingepulvertem wasserfreiem $AlCl_3$ analog der Darstellung von Ic. Nach 1 Stde. hellt sich der tiefrote Kolbeninhalt nach Orange auf. Gesamtausb. 13 g (68.5% d. Th.). Die Substanz ist in 2 *n* Lauge mit rotvioletter und in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe löslich. Zur Analyse wird 3 mal aus Eisessig umkristallisiert; goldgelbe Tafeln vom Schmp. 192—193° nach vorherigem Sintern.

$C_{24}H_{22}O_4$ (374.4) Ber. C 76.98 H 5.92 Gef. C 76.66 H 6.10

Der *Dimethyläther von Id* wird aus 5 g *Id* analog dem Dimethyläther von Ic dargestellt. Ausb. 4.7 g (87.5% d. Th.); aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 198—199°.

$C_{26}H_{26}O_4$ (402.5) Ber. C 77.59 H 6.51 Gef. C 77.42 H 6.40

Das *Diacetat von Id* wird aus 300 mg *Id* analog der Darstellung des Diacetats von Ic erhalten. 300 mg (81.6% d. Th.); farblose Blättchen (aus Acetanhydrid), die bei 178—179° schmelzen.

$C_{28}H_{26}O_6$ (458.5) Ber. C 73.35 H 5.72 Gef. C 73.02 H 5.94

2,5-Bis-[2,5-dimethyl-benzoyl]-chinon (Vd): Durch Dehydrierung von 3 g *Id* mit nitrosen Gasen wie bei Ic erhält man 2 g (67.3% d. Th.) blaßgelbe Nadeln (aus Xylol), die in 20-proz. Lauge unlöslich, in Pyridin dagegen mit brauner Farbe löslich sind; Schmp. im auf 215° vorgeheizten Apparat bei 224—225°.

$C_{24}H_{20}O_4$ (372.4) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.80 H 5.53

2,5-Bis-[2,5-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon-bishydrizon (IId): 5 g *Id* liefern 5.1 g (95% d. Th.) orangefarbene Kristalle (aus *o*-Dichlorbenzol), die ab 345° sintern und bei 396—398° (Zers.) schmelzen.

$C_{24}H_{26}O_2N_4$ (402.5) Ber. C 71.62 H 6.51 N 13.92 Gef. C 71.36 H 6.56 N 13.68

2,5-Bis-[2,5-dimethyl-benzyl]-hydrochinon (IIId): Übliche Darstellung. 2 g des Bishydrazons ergeben 1 g (57.5% d. Th.). Aus 50-proz. Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 213°.

$C_{24}H_{26}O_2$ (346.4) Ber. C 83.20 H 7.56 Gef. C 82.68 H 7.70

Diacetat von IIId: 300 mg *IIId*, wie üblich acetyliert, liefern 280 mg (75.5% d. Th.). Aus Acetanhydrid farblose Blättchen vom Schmp. 152—153°.

$C_{28}H_{30}O_4$ (430.5) Ber. C 78.11 H 7.02 Gef. C 77.95 H 6.97

2,5-Bis-[2,5-dimethyl-benzyl]-chinon (IVd): Die Behandlung von 500 mg *IIId* mit nitrosen Gasen ergibt 260 mg (52.5% d. Th.). Aus 98-proz. Äthanol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 173—174°.

$C_{24}H_{24}O_2$ (344.4) Ber. C 83.69 H 7.02 Gef. C 83.28 H 7.06

2,5-Bis-[2,5-dimethyl-benzoyl]-3-hydroxy-hydrochinon-triacetat: Die Thielesche Reaktion wird in der auf Seite 2754 angegebenen Weise ausgeführt. 2 g *Vd* liefern 2.5 g (90.5% d. Th.). Aus 98-proz. Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 137°.

$C_{30}H_{28}O_8$ (516.5) Ber. C 69.75 H 5.46 Gef. C 69.79 H 5.52

2.5-Bis-2.5-dimethyl-benzoyl]-3-hydroxy-hydrochinon (VI_d): Das Triacetat wird wie Seite 2755 angegeben, gespalten. Aus 1 g Triacetat erhält man 700 mg (92.5% d. Th.), die aus 75-proz. Methanol umkristallisiert werden; orangefarbene Kristalle vom Schmp. 166°.

$C_{24}H_{22}O_5$ (390.2) Ber. C 73.83 H 5.68 Gef. C 74.01, 73.44 H 5.13, 5.25

Der *Dimethyläther von Ie* wird wie der Dimethyläther von Ic dargestellt. 2.5 g *2.5-Bis-2.6-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon (Ie)*²⁶⁾ liefern 2.4 g (89.5% d. Th.). Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 192°.

$C_{26}H_{26}O_4$ (402.5) Ber. C 77.59 H 6.51 Gef. C 77.54 H 6.39

Diacetat von Ie: 300 mg Ie ergeben 280 mg (76% d. Th.) Diacetat, das aus Acetanhydrid farblose Blättchen vom Schmp. 181° bildet.

$C_{28}H_{26}O_6$ (458.5) Ber. C 73.35 H 5.72 Gef. C 73.34 H 5.70

2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzoyl]-chinon (Ve): 3 g des entspr. *Hydrochinons* ergeben mit nitrosen Gasen 2.1 g (70.3% d. Th.). Aus Xylol blaßgelbe Nadeln, die in Pyridin mit brauner Farbe löslich sind. Schmp. im auf 215° vorgeheizten Apparat bei 226°.

$C_{24}H_{20}O_4$ (372.4) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.43 H 5.39

2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon-bishydrazon (IIe): Die übliche Darstellung ergibt aus 5 g *2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon* 4.8 g (90% d. Th.). Zur Analyse wird aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert; schwach gelborange Kristalle vom Schmp. 274° (Zers.) (Kupferblock).

$C_{24}H_{26}O_2N_4$ (402.5) Ber. C 71.62 H 6.51 N 13.92 Gef. C 71.71 H 6.53 N 13.22

2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzyl]-hydrochinon (IIIe): 2 g IIe liefern bei der Spaltung mit Ätzkali 1.55 g (89% d. Th.). Aus 50-proz. Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 159°.

$C_{24}H_{26}O_2$ (346.4) Ber. C 83.20 H 7.56 Gef. C 83.17 H 7.64

Diacetat von IIIe: Die übliche Acetylierung von 300 mg IIIe ergibt 270 mg (72.5% d. Th.). Aus Acetanhydrid farblose Blättchen vom Schmp. 182–183°.

$C_{28}H_{30}O_4$ (430.5) Ber. C 78.11 H 7.02 Gef. C 77.57 H 7.01

2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzyl]-chinon (IVe): Die Dehydrierung von 500 mg IIIe mit nitrosen Gasen liefert 300 mg (60.5% d. Th.). Aus 98-proz. Äthanol schwach gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 159–160°, die in Pyridin mit hellbrauner, in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe löslich sind.

$C_{24}H_{24}O_2$ (344.4) Ber. C 83.69 H 7.02 Gef. C 83.46 H 6.72

2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzoyl]-3-hydroxy-hydrochinon-triacetat: Die Thielesche Reaktion wird in der auf Seite 2754 angegebenen Weise ausgeführt. 2 g *Ie* liefern 2.5 g (90.5% d. Th.). Aus 98-proz. Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 148°.

$C_{30}H_{28}O_8$ (516.5) Ber. C 69.75 H 5.46 Gef. C 69.77 H 5.43

2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzoyl]-3-hydroxy-hydrochinon (VIe): 1 g des Triacetats gibt bei der Spaltung 690 mg (90% d. Th.). Die Substanz kommt aus Benzol/Gasolin (1:1) in orangefarbenen Kristallen vom Schmp. 164°.

$C_{24}H_{22}O_5$ (390.4) Ber. C 73.83 H 5.68 Gef. C 73.61 H 5.55

2.5-Dibenzoyl-3-hydroxy-hydrochinon-triacetat: 2 g *2.5-Dibenzoyl-chinon* liefern 2.2 g (75.5% d. Th.). Aus 98-proz. Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 137°.

$C_{26}H_{20}O_8$ (460.4) Ber. C 67.82 H 4.38 Gef. C 67.80 H 4.65

²⁶⁾ Darst. siehe R. PUMMERER, E. BUCHTA, E. DEIMLER und E. SINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1981 [1942].

2.5-Dibenzoyl-3-hydroxy-hydrochinon (VIa): 750 mg obiges Triacetat werden wie üblich gespalten; Ausb. 500 mg (92% d. Th.). Aus Benzol gelbe Kristalle, die im auf 170° vorgeheizten Apparat bei 178–179° (Zers.) schmelzen.

$C_{20}H_{14}O_5$ (334.3) Ber. C 71.85 H 4.22 Gef. C 71.94 H 4.30

2.5-Dibenzyl-3-hydroxy-hydrochinon-triacetat: 1.7 g *IVa* liefern nach Thiele 2.2 g (86.5% d. Th.). Aus 98-proz. Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 147°.

$C_{26}H_{24}O_6$ (432.4) Ber. C 72.21 H 5.59 Gef. C 72.42 H 5.59

2.5-Dibenzyl-3-hydroxy-hydrochinon (VIIa): Die Spaltung des oben beschriebenen Triacetats erfolgt analog der Darstellung des 2.5-Di-*p*-anisoyl-3-hydroxy-hydrochinons. Beim Eingießen der Lösung in Wasser fällt die Substanz nicht aus; deshalb wird 4 mal mit Äther ausgeschüttelt, der Äther über Na_2SO_4 getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wird in Eisessig gelöst und mit der 6fachen Menge Wasser ausgefällt. Man erhält farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 129–130°, die sich an der Luft nach einiger Zeit braun färben. Aus 1.8 g Triacetat erhält man 830 mg (63% d. Th.).

$C_{20}H_{18}O_3$ (306.3) Ber. C 78.41 H 5.92 Gef. C 78.27 H 6.03

2.5-Bis-[2.5-dimethoxy- α -hydroxy-benzyl]-hydrochinon-dimethyläther (VIII): In einen 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer gibt man 2.64 g mit Jod aktivierte Mg-Späne und 10 ccm absol. Äther. Dazu läßt man 10 ccm einer Lösung von 21 g 2.5-Dimethoxy-brombenzol in 20 ccm absol. Äther fließen und bringt die Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen in Gang. Dann läßt man das mit 80 ccm absol. Äther weiter verdünnte 2.5-Dimethoxy-brombenzol unter kräftigem Rühren langsam zutropfen und erhitzt noch 2 Stdn. unter kräftigem Rühren. Zu der gebildeten Grignard-Verbindung läßt man unter lebhaftem Rühren möglichst rasch eine siedend heiße Lösung von 5 g 2.5-Dimethoxy-terephthalaldehyd in 250 ccm absol. Benzol zufließen, wobei ein weißes, flockiges Produkt ausfällt. Man erhitzt 5–6 Stdn. unter Rühren auf dem Wasserbad und zersetzt am anderen Tage mit verd. H_2SO_4 . Aus der Benzol-Lösung, die rasch von der wäßrigen Phase abgetrennt wird, fällt nach kurzer Zeit ein weißer, kristalliner Niederschlag. Ausb. 6.5 g. Beim Einengen der Benzol-Lösung wird noch 1 g Substanz erhalten. Gesamtausb. 7.5 g (62% d. Th.). Aus *o*-Dichlorbenzol kristallisiert das Diol in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 203 bis 205°, die sich in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe lösen.

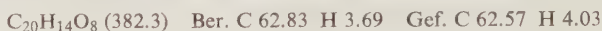
$C_{26}H_{30}O_8$ (470.5) Ber. C 66.37 H 6.43 Gef. C 65.91 H 6.23

2.5-Bis-[2.5-dimethoxy-benzoyl]-hydrochinon-dimethyläther (IXa): 1 g Diol VIII in 20 ccm Eisessig wird mit einer Lösung von 1.6 g Natriumdichromat in 4 ccm Wasser 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsgemisch anschließend in die 6fache Menge Wasser gegossen. Die ausgefallenen gelben Kristalle werden abgesaugt. Blaßgelbe glänzende Blättchen (aus Eisessig) vom Schmp. 192–193°, die sich in konz. H_2SO_4 mit oranger Farbe lösen. Ausb. quantitativ.

$C_{26}H_{26}O_8$ (466.5) Ber. C 66.94 H 5.62 Gef. C 67.42, 66.32 H 5.62, 5.64

2.5-Bis-[2.5-dihydroxy-benzoyl]-hydrochinon (IXb): Die Ätherspaltung von IXa erfolgt analog der Darstellung des Hydrochinons Ib. Nach dem Zersetzen mit Eis und konz. Salzsäure erhält man eine braune Substanz, die abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen wird. Sie ist in Methanol, Äthanol und Eisessig leicht, in Benzol, Xylol und *o*-Dichlorbenzol schwer löslich. Beim Erwärmen in diesen Lösungsmitteln verharzt die Substanz. Sie wird daher in Eisessig durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad in Lösung gebracht und dann mit der 7fachen Menge Benzol versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Harz ab, das abfiltriert wird. Aus der klaren hellbraunen Lösung fallen nach 1–2 Stdn. braune Kristalle

aus. Schmp. 270—272° (Zers.). Die Substanz löst sich in 2 *n* Lauge und in konz. H₂SO₄ mit oranger Farbe. Aus 1.3 g IXa werden 650 mg (61 % d. Th.) erhalten.



Das Hexaacetat IXc wird analog dem Diacetat von IIIa dargestellt. Ausb. 500 mg (50 % d. Th.) aus 600 mg IXb. Farblose Kristalle (aus Eisessig) vom Schmp. 220—221°.



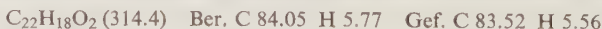
2.5-Bis-[α -hydroxy- β -phenyl-äthyl]-hydrochinon-dimethyläther (Xa): In einen 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter gibt man zu 4 g mit Jod aktivierten Mg-Spänen 25 ccm absol. Äther, läßt eine kleine Menge einer Lösung von 20 g Benzylchlorid in 80 ccm absol. Äther zutropfen und bringt die Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen in Gang. Nachdem der Rest der Benzylchlorid-Lösung zugegeben ist, wird noch 1 Stde. gekocht. Zu der Grignard-Lösung läßt man dann möglichst rasch unter kräftigem Rühren eine siedend heiße Lösung von 6 g 2.5-Dimethoxy-terephthalaldehyd in 350 ccm absol. Benzol fließen. Es entsteht ein kaffeebrauner Brei, der bald dünnflüssiger und heller wird. Man erhitzt 3 Stdn. unter Rückfluß, läßt über Nacht stehen, zersetzt mit verd. H₂SO₄ und trennt vom Wasser ab. Aus der benzolischen Phase fällt ein weißer Niederschlag aus. Beim Einengen der Benzol-Lösung und Versetzen des Rückstandes mit 50 ccm Methanol wird die Hauptmenge der Substanz gewonnen. Ausb. 4 g (34 % d. Th.); aus Xylol farblose Blättchen vom Schmp. 200—201°.



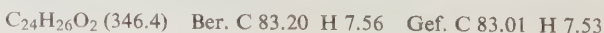
2.5-Distyryl-hydrochinon-dimethyläther (XIa): In einem großen Reagenzglas werden 2 g Xa im Ölbad auf 240° erhitzt. Unter Gelbfärbung der Schmelze tritt heftige Wasserabspaltung ein, die nach 15–20 Min. beendet ist. Nach dem Abkühlen löst man das gelbe glasige Produkt in siedendem Benzol, aus dem beim Erkalten gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 185–186° ausfallen. Ausb. 1.5 g (82 % d. Th.).



2.5-Distyryl-hydrochinon (XII) (Entmethylierung nach E. SPÄTH)¹⁹: Zu einer aus 6 g Methyljodid und 0.6 g Mg-Spänen in 50 ccm absol. Äther bereiteten Grignard-Lösung gibt man die Lösung von 700 mg XIa in 25 ccm absol. Benzol. Dann werden Äther und Benzol abdestilliert und im Ölbad innerhalb von 30 Min. auf 180° erwärmt. Es findet unter Aufschäumen eine heftige Äthanabspaltung statt, und nach dem Erkalten trägt man das glasige Reaktionsprodukt langsam unter Rühren in 250 ccm Eiswasser ein, säuert mit verd. Salzsäure an und saugt das ausgefallene Produkt ab. Ausb. 350 mg (57 % d. Th.). Umkristallisiert wird aus *o*-Dichlorbenzol, in dem sich die Substanz in der Hitze mit stark blauvioletter Farbe löst. Olivgrüne Blättchen mit metallischem Oberflächenglanz vom Schmp. 244–246° (Zers.).



2.5-Di- β -phenäthyl-hydrochinon-dimethyläther (XIIIa): In einer Schüttelente löst man 1 g XIa in 100 ccm Essigester, gibt etwas Raney-Nickel dazu und spült mit 20 ccm Methanol nach. Die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff (146 ccm) ist nach 15 Min. beendet; außerdem erkennt man das Ende der Hydrierung am Verschwinden der intensiv blaugrünen Fluoreszenz. Die vom Katalysator abfiltrierte farblose Lösung wird i. Vak. auf dem Wasserbad eingeeengt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Farblose, stark glänzende Blättchen vom Schmp. 93°. Ausb. quantitativ.



*2,5-Bis-[α -hydroxy- β -(*p*-methoxy-phenyl)-äthyl]-hydrochinon-dimethyläther (Xb):* Aus 3.5 g Mg-Spänen, 3.5 g Mg-Pulver und 10 g *p*-Methoxy-benzylchlorid in 100 ccm absol. Äther wird (gemäß Fußnote ²¹) eine Grignard-Lösung hergestellt und vom nicht umgesetzten Magnesium in einen 1-l-Dreihalskolben (mit Rückflußkühler und Rührer) durch Glaswolle abfiltriert. Dazu läßt man unter kräftigem Rühren eine siedend heiße Lösung von 5 g 2,5-Dimethoxy-terephthalaldehyd in 250 ccm absol. Benzol fließen und erwärmt unter Rühren 6 Stdn. unter Rückfluß. Tags darauf wird mit verd. H_2SO_4 zersetzt, die organische Phase von der wäßrigen abgetrennt und die Hauptmenge des Lösungsmittelgemisches abdestilliert. Aus dem Rückstand fallen nach Zugabe von 30–40 ccm Methanol farblose Kristalle, die aus 4,4'-Dimethoxy-dibenzyl und Xb bestehen. Das erstere wird durch Lösen in kaltem Benzol abgetrennt und Xb aus Xylol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 189°. Ausb. 1.5 g (13.3 %, d. Th.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (438.5) Ber. C 71.21 H 6.90 Gef. C 71.07 H 6.57

*2,5-Bis-[*p*-methoxy-styryl]-hydrochinon-dimethyläther (XIb):* Die Dehydratisierung geschieht analog der Darstellung von XIa. Die gelbe Schmelze erstarrt sofort beim Herausnehmen des Reagenzglases aus dem Ölbad. Die Substanz wird aus Benzol, in dem sie sich mit intensiv grünblauer Fluoreszenz löst, umkristallisiert; leuchtend gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 213°. Ausb. 300 mg (65 % d. Th.) aus 500 mg Xb.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (402.5) Ber. C 77.57 H 6.51 Gef. C 77.66 H 6.44

*2,5-Bis-[*p*-methoxy-*i*-phenäthyl]-hydrochinon-dimethyläther (XIIIb):* Die Hydrierung der Verbindung XIb erfolgt analog der von XIa. Ansatz: 500 mg; Ausb. quantitativ. Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 114°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (406.5) Ber. C 76.82 H 7.44 Gef. C 76.75 H 7.45

SONDERDRUCK AUS
CHEMISCHE BERICHTE
Fortsetzung der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

EMIL BUCHTA und HERMANN EGGER

Polycyclische Verbindungen, IV

2.9-DIMETHYL-7.14-DIOXO-5.12-DIHYDRO-PENTACEN-
CHINON-(6.13) UND 5.12-DIHYDRO-TETRACEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Chem. Ber. 90. Jahrg., 1957

Nr. 12, Seiten 2760 — 2763

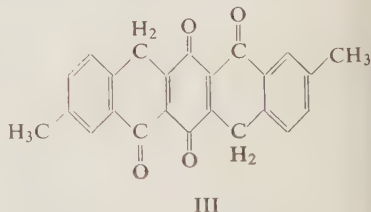
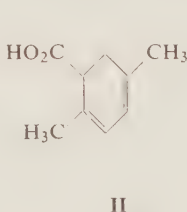
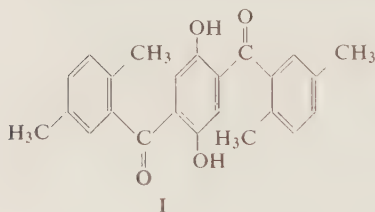
EMIL BUCHTA und HERMANN EGGER¹⁾Polycyclische Verbindungen, IV²⁾

2.9-DIMETHYL-7.14-DIOXO-5.12-DIHYDRO-PENTACEN-CHINON-(6.13) UND 5.12-DIHYDRO-TETRACEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen
(Eingegangen am 24. August 1957)

Unter den Bedingungen einer Elbs-Reaktion erleidet das 2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon vollständige Pyrolyse. Beim Erhitzen von 2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-chinon auf 380° bildet sich unter Cyclodehydrierung in geringer Ausbeute 2.9-Dimethyl-7.14-dioxo-5.12-dihydro-pentacenchinon-(6.13). Ausgehend vom 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-tetracarbonsäure-(2.2.3.3)-äthylester wird über einige Zwischenstufen das 5.12-Dihydro-tetracen synthetisiert.

Das in der voranstehenden Abhandlung³⁾ beschriebene 2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon (I) ließ sich wider Erwarten nicht durch eine Elbs-Reaktion in ein Pentacen-Derivat überführen. Aus dem zum größten Teil verkohlten Material konnte weder durch Sublimation noch durch Extraktion mit Äther, Xylol oder Nitrobenzol, Dimethyl-pentacenchinon erhalten werden. Wir isolierten als Spaltprodukt lediglich 2.5-Dimethyl-benzoesäure (II), die sich während der Reaktion an der kalten Gefäßwand in strahligen Kristallen absetzte.



Ein anderes Ergebnis zeigte sich, als 2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-chinon verwendet wurde. Bis etwa 250° sublimierte I und von 350–360° ein rotes glasiges Produkt. Es wurde mit Äther extrahiert und der Rückstand aus viel Xylol umkristallisiert. Die braunen, feinkristallinen Nadeln vom Schmp. 384–386° lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und kräftig roter Fluoreszenz. Die gleiche Lösungsfarbe und Fluoreszenz wurden von E. CLAR⁴⁾ beim Pentacenchinon-(6.13) und von C. MARSCHALK⁵⁾ am 5.7.12.14-Tetrahydroxy-pentacenchinon-(6.13) beobachtet. Die aus den Analysenwerten sich ergebende Bruttoformel $C_{24}H_{16}O_4$ zeigt, daß kein Ringschluß nach Elbs stattgefunden hat, sondern eine Cyclodehydrierung zum 2.9-Dimethyl-7.14-dioxo-5.12-dihydro-pentacenchinon-(6.13) (III). Dafür spricht auch

¹⁾ Aus der Dissertat. H. EGGER, Univ. Erlangen 1957.

²⁾ III. Mitteil.: E. BUCHTA und J. KRANZ, Liebigs Ann. Chem. **601**, 170 [1956].

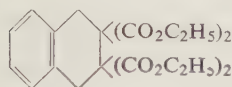
³⁾ E. BUCHTA und H. EGGER, Chem. Ber. **90**, 2748 [1957].

⁴⁾ E. CLAR und FR. JOHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 3021 [1929].

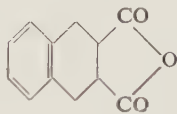
⁵⁾ Bull. Soc. chim. France **4**, 1535 [1937].

die Tatsache, daß I als Nebenprodukt isoliert wurde, dessen Bildung aus dem 2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-chinon durch Reduktion des bei der Reaktion freiwerdenden Wasserstoffs erklärt werden kann.

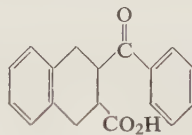
Zur Synthese des schon von anderen Autoren⁶⁾ beschriebenen 5.12-Dihydro-tetracens (IX) sind wir vom 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-tetracarbonsäure-(2.2.3.3)-äthylester (IV)⁷⁾ ausgegangen. Wir gewannen diesen Ester nach der Hochvakuumdestillation erstmalig in reiner Form und verseiften ihn mit 40-proz. methanolischer Kalilauge. Die Verseifung erfolgte unter diesen Bedingungen rasch und ohne Harzbildung. Die rohe ölige Tetracarbonsäure wurde durch Erhitzen auf 180° decarboxyliert und zum 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (V) dehydratisiert.



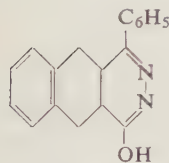
IV



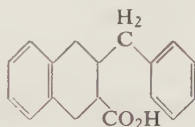
V



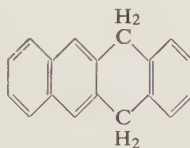
VI



VII



VIII



IX

V wurde mit Benzol nach Friedel-Crafts in fast quantitativer Ausbeute zur 2-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3) (VI) kondensiert. VI versuchten wir zunächst nach G. LOCK⁸⁾ zu reduzieren. Bei der Umsetzung mit 85-proz. Hydrazinhydrat erhielten wir das 1-Phenyl-4-hydroxy-4a.9.9a.10-tetrahydro-2.3-diaza-anthracen (VII), das sich mit Ätzkali nicht zur 2-Benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3) (VIII) spalten ließ. Wir reduzierten daher die Ketosäure VI nach Clemmensen-Martin, wobei VIII in 90-proz. Ausbeute entstand. Den Ringschluß zum 5.12-Dihydro-tetracen (IX) führten wir nach E. CLAR⁹⁾ in einer Zinkchlorid-Natriumchlorid-Schmelze aus.

Für Unterstützung aus Mitteln der VAN'T-HOFF-STIFTUNG danken wir bestens.

6) S. GABRIEL und E. LEUPOLD, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1272 [1898]; CHR. DEICHLER und CH. WEIZMANN, ebenda **36**, 547 [1903]; L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2329 [1931]; C. DUFRASSE und R. HORCLOUIS, Bull. Soc. chim. France **3**, 1829 [1936]; E. CLAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1271 [1942].

7) W. PERKIN JR., J. chem. Soc. [London] **53**, 3 [1888].

8) Mh. Chem. **85**, 802 [1954].

9) Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1271 [1942].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁰⁾

2.5-Dimethyl-benzoesäure (II): Erhitzt man 5 g *I* in einem großen Reagenzglas auf dem Sandbad, so schlägt sich *II* von 340° ab im kalten Teil des Gefäßes in strahligen Krusten nieder. Lange, farblose Nadeln (aus 70-proz. Äthanol) vom Schmp. 132°, in Übereinstimmung mit der Literatur¹¹⁾. Ausb. 900 mg.

$C_9H_{10}O_2$ (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.98 H 6.70

2.9-Dimethyl-7.14-dioxo-5.12-dihydro-pentacenchinon-(6.13) (III): 6 g *2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-chinon* werden mit 3 g Glaspulver vermischt und in einem Rundkolben im Sandbad auf 380° erhitzt. Die Reaktion beginnt unter Brodeln der dickflüssigen Schmelze und gleichzeitiger Dunkelfärbung. Nach 30–40 Min. bläht sich die zähe Masse unter Ausstoßen gelber Dämpfe auf. Man läßt abkühlen und sublimiert das gepulverte Reaktionsprodukt bei 0.4 Torr. Bis 250° sublimiert das durch Reduktion des Ausgangsmaterials entstandene gelbe Hydrochinon *I*, welches mit einem authent. Präparat ohne Depression schmilzt. Ab 350–360° sublimiert ein rotes, glasiges Produkt, das zweimal mit Äther extrahiert wird. Der dunkelbraune Rückstand wird aus viel Xylol umkristallisiert, wobei *III* in hellbraunen Nadeln vom Schmp. 384–386° erhalten wird. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : blau mit intensiv roter Fluoreszenz.

$C_{24}H_{16}O_4$ (368.4) Ber. C 78.25 H 4.38 Gef. C 77.71 H 4.40

1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-tetracarbonsäure-(2.2.3.3)-äthylester (IV): Das Lösungsgemisch von 52 g *o*-Xylylenbromid in 250 ccm absol. Äthanol, 63 g Äthan-tetracarbonsäure-äthylester in 300 ccm absol. Äthanol und 9.5 g Natrium in 140 ccm absol. Äthanol wird 6 Stdn. im Autoklaven auf 130° erhitzt. Alsdann destilliert man den Alkohol soweit wie möglich ab, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, säuert mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt dreimal mit Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit einer Natriumcarbonatlösung und danach mit Wasser ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Öl wird destilliert. Sdp._{0.01} 170°, farbloses, zähes Öl. Ausb. 70 g (85% d. Th.).

$C_{22}H_{28}O_8$ (420.4) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 62.56 H 6.87

1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (V): Die Lösung von 42 g *IV* in 60 ccm Methanol wird mit 100 ccm 40-proz. methanolischer Kalilauge unter Rückfluß erhitzt. Hernach destilliert man das Methanol so weit wie möglich ab, nimmt den Rückstand in 150 ccm Wasser auf und filtriert von Verunreinigungen ab. Das Filtrat säuert man mit 2n H_2SO_4 an und schüttelt 10mal mit Äther aus, trocknet die vereinigten Ätherauszüge über Na_2SO_4 und destilliert das Lösungsmittel ab. Der ölige Rückstand wird so lange auf 180–190 (Ölbad) erhitzt, bis keine CO_2 - und Wasserabspaltung mehr stattfindet. Beim Abkühlen scheidet sich *V* in farblosen Nadeln ab. Der Kristallbrei wird gut mit Äther verrieben und vom Äther abgesaugt. Ausb. 14 g (70% d. Th.); Schmp. 184°, in Übereinstimmung mit der Literatur⁷⁾.

2-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3) (VI): In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer gibt man zu einer Lösung von 5 g *V* in 150 ccm absol. Benzol 6.7 g fein gepulvertes wasserfreies $AlCl_3$ auf einmal zu und kocht 2 Stdn. auf dem Wasserbad. Das Reaktionsprodukt wird durch Eingießen in Eis/konz. Salzsäure zer-

¹⁰⁾ Alle Schmp. sind nicht korrigiert.

¹¹⁾ O. JACOBSEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 2111 [1881].

setzt. Der dabei ausfallende weiße Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 182–184°. Ausb. 6.5 g (93.5 % d. Th.).

$C_{18}H_{16}O_3$ (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75 Gef. C 77.44 H 5.87

1-Phenyl-4-hydroxy-4a.9a.10-tetrahydro-2,3-diaza-anthracen (VII): Eine Suspension von 2 g VI in 20 ccm 92-proz. Hydrazinhydrat wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit entsteht eine klare Lösung, auf der ölige Tropfen schwimmen. Beim Abkühlen fällt die Verbindung aus, die abfiltriert und aus 98-proz. Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.5 g (76 % d. Th.); farblose Kristalle vom Schmp. 198°.

$C_{18}H_{16}ON_2$ (276.3) Ber. C 78.23 H 5.84 N 10.14 Gef. C 78.40 H 5.92 N 10.18

2-Benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3) (VIII): In einem 500-ccm-Schliffkolben schüttelt man 30 g Zink, 3 g $HgCl_2$ in 150 ccm Wasser und 5 ccm konz. HCl 5 Min. lang. Dann gießt man die Lösung ab, gibt 20 ccm Wasser und 45 ccm konz. Salzsäure, 10 g Ketosäure VI, 150 ccm Toluol und 3 ccm Eisessig hinzu und erhitzt 24 Stdn. unter Rückfluß. In Abständen von 6 Stdn. fügt man dreimal je 20 ccm konz. HCl zu. Nach dem Abkühlen trennt man die Toluolschicht ab und destilliert das Toluol i. Vak. auf dem Wasserbad ab. Das zurückbleibende farblose Öl erstarrt nach kurzer Zeit. Ausb. 8.6 g (90 % d. Th.). Aus 50-proz. Essigsäure farblose Kristalle vom Schmp. 146–148°.

$C_{18}H_{18}O_2$ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 80.78 H 6.68

5.12-Dihydro-tetracen (IX): Man vermischt 2 g der Säure VIII mit 15 g $ZnCl_2$ und 3 g NaCl in einem großen Reagenzglas und erhitzt unter Überleiten von Stickstoff im Sandbad auf 310°. Die stark brodelnde Schmelze trennt sich nach kurzer Zeit in eine farblose NaCl- $ZnCl_2$ -Schicht und eine auf ihr schwimmende, gelb gefärbte organische Schicht. Sobald keine Wasserabspaltung mehr beobachtet wird, ist die Reaktion beendet. Nach dem Abkühlen löst man die erstarrte Schmelze in verd. Salzsäure und filtriert vom Rückstand ab. Dieser wird mit Äther verrieben, um harzige Bestandteile herauszulösen, und man filtriert dann vom Äther ab. Der Rückstand wird aus Xylol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 208–209° in Übereinstimmung mit L. F. FIESER¹²⁾; Ausb. 1 g (40 % d. Th.).

$C_{18}H_{14}$ (230.3) Ber. C 93.87 H 6.13 Gef. C 93.65 H 6.62

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. **53**, 2329 [1931].

Lebenslauf

Ich wurde am 24. Februar 1928 zu Nürnberg als Sohn des Kaufmanns Emanuel Egger und seiner Ehefrau Margarete, geb. Ecker, geboren.

Von 1934 bis 1938 besuchte ich die Volksschule in Nürnberg, von 1938 bis 1948 mit Unterbrechungen die Oberrealschule an der Löbleinstraße in Nürnberg. (Dienst als Luftwaffenhelfer vom 5. Januar 1944 bis Februar 1945; Wiederaufnahme des Unterrichts nach Kriegsende im April 1946.) Im Juni 1948 legte ich an dieser Anstalt das Abitur ab.

Im Mai 1949 begann ich mit dem Chemiestudium an der Phil. Theol. Hochschule in Bamberg. Nach 6 Semestern legte ich dort das Vorexamen ab. Im Sommersemester 1952 schrieb ich mich an der Universität Erlangen ein und unterzog mich im November 1954 der Diplomchemikerhauptprüfung. Seit dieser Zeit bin ich mit der Ausführung meiner Inaugural-Dissertation beschäftigt.

